

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 11 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Glycoside mixtures from monosaccharides**Patent Number : DE2036472***International patents classification : C07C-047/18 C07H-015/04 C08B-019/00 C10M-000/00 C11D-000/00***• Abstract :**

DE2036472 A A monosaccharide or a cpd. which may easily be hydrolysed to give a monosaccharide is reacted with a mixture of a monohydric 8-25C alcohol and a 3-5C aliphatic glycol, in presence of an acid catalyst. the monosaccharide may be glucose. The acid catalyst may be H₂SO₄. the monohydric alcohol is used in proportion of 0.005 to 15 moles per of monosaccharide. Reaction is effected at 70 to 160 C. No toxic solvent is used; solvent is used in small amounts; cheap sugars may be used; no large excess of aliphatic alcohol is needed. Products are used in prodn. of detergents lubricants, gelling agents, cross-linking agents, dyeing aids, textile additives, food emulsifiers.

• Publication data :**Patent Family :** DE2036472 A 0 DW1971-06 *

FR2055596 A 0 DW1971-32

GB1277516 A 0 DW1972-24

CA-919665 A 0 DW1973-06

US3772269 A 0 DW1973-47

JP74011206 B 19740315 DW1974-15

DE2036472 B 19781207 DW1978-50

IT1051556 B 19810520 DW1981-41

Priority n° : 1969US-0844625 19690724**Covered countries :** 7**Publications count :** 8**• Patentee & Inventor(s) :****Patent assignee :** (ATLA-) ATLAS CHEM IND INC**• Accession codes :****Accession N° :** 1971-10582S [06]**• Derwent codes :****Manual code :** CPI: E07-A02**Derwent Classes :** E13**• Update codes :****Basic update code :** 1971-06**Equiv. update code :** 1971-32; 1972-24;
1973-06; 1973-47; 1974-15; 1978-50; 1981-41

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Bz

⑨

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.

C 07 c. 47.18
C 08 b. 19.00
C 11 d
C 10 m
D 06 m

1
22
3-5

⑩

Deutsche Kl.:

12 a. 6
39 b1. 19.00
23 c. 2
23 c. 1.01
8 k. 3

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

Offenlegungsschrift 2036472

Aktenzeichen: P 20.36.472.1

Anmeldetag: 23. Juli 1970

Offenlegungstag: 4. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

⑯

Unkaspriorität

⑰

Datum:

24. Juli 1969

⑱

Land:

V. St. v. Amerika

⑲

Aktenzeichen:

844625

⑳

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Glycolgemischen

㉑

Zusatz zu:

—

㉒

Ausscheidung aus:

—

㉓

Anmelder:

Atlas Chemical Industries Inc., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Beil. Dr. W. Hoepfner, A.; Wolff, Dr. H. J.; Beil, Dr. H. Chr.;
Rechtsanwälte: 6230 Frankfurt-Hochst

㉔

Als Erfinder benannt:

Lee, Baek Wai, Ardmore, Del. (V. St. A.);

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

Dr. Sammann
Dr. Meffert
Dr. K. Schmidt
Dr. Glasma

Dr. Schmeitzberg
Dr. H. Fischer

DT 2036472

1.71 009 886/2273

11/110

4
2036472
22. Juli 1970
RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED WITTMANN
DR. JUR. DIPL.-CHEM. DIETZ WOLFF
DR. JUR. DIPL.-CHEM. G. WITTMANN

623 FRANKFURT AM MAIN-HÜCHST
ADOLPHSTRASSE 20

Unsere Nr. 16 499

Atlas Chemical Industries, Inc.
Wilmington, Del., V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Glycosidgemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glycosidgemischen, die aus einem Gemisch aus höheren Alkylglycosiden und Glycolglycosiden bestehen.

Es ist bekannt, daß Mono- und Polyglycoside durch Reaktion eines Monosaccharids mit einem einwertigen Alkohol mit 8 - 25 C-Atomen in Gegenwart eines Säurekatalysators und in Gegenwart eines primären oder sekundären Alkohols mit 1 - 5 Kohlenstoffatomen als latentes Lösungsmittel hergestellt werden können. Dieses Verfahren besitzt den Nachteil, daß große Mengen an latentem Lösungsmittel erforderlich sind und daß das Verfahren nur mit kristallinen Zuckern wirtschaftlich durchführbar ist.

Es ist ebenfalls bekannt, daß Mono- und Polyglycoside durch Reaktion eines Monosaccharids mit einem einwertigen Alkohol mit 8 - 25 C-Atomen in Gegenwart eines Säurekatalysators und in Gegenwart eines aliphatischen Äthers mit einem Siedepunkt bei Atmosphärendruck

008886/2273

- 2 -

von nicht über etwa 200°C hergestellt werden können. Während die Verwendung eines aliphatischen Ätheralkohols anstelle eines primären oder sekundären Alkohols mit 3 bis 5 C-Atomen es ermöglicht, die erforderliche Lösungsmittelmenge auf eine praktikable Menge zu verringern und außerdem die Verwendung von nichtkristallinen Zuckern, wie Sirupe, ermöglicht, besitzt die Verwendung dieses aliphatischen Ätherlösungsmittels die Eigenschaft, dem dabei entstehenden Glycosidprodukt eine unerwünschte Toxizität zu vermitteln. Außerdem sind in beiden Verfahren entweder große Überschüsse von einwertigem Alkohol mit 8 bis 25 C-Atomen für die Reaktion mit dem Zucker erforderlich, um niedermolekulare, leicht zu handhabende, niedrig schmelzende Glycoside zu erhalten oder aber, wenn niedrige Verhältnisse von Fettalkohol zu Monosaccharid verwendet werden, entstehen schwer zu handhabende hochschmelzende oder nichtschmelzende hochmolekulare Polyglycoside. Die Herstellung von hochschmelzenden oder nichtschmelzenden hochmolekularen Polyglycosiden erfordert eine Behandlung in festem Zustand und macht folglich die Verwendung von kostspieligen Spezialeinrichtungen erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb ein Verfahren bereitzustellen, durch das alle vorstehend genannten Schwierigkeiten überwunden werden, d.h. bei dem ein nichttoxisches Lösungsmittel verwendet wird, keine große Mengen des Lösungsmittels erforderlich sind, billige Sirupzucker sowie auch kristalline Zucker verwendet werden können und leicht zu handhabende niedrigschmelzende niedermolekulare Glycosidprodukte hergestellt werden können. In Verwendung großer Überschüsse an Fettalkohol.

- 3 -

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Glycosidgemischen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Monosaccharide und zu Monosacchariden ^{einen}hydrolysierbare Verbindungen mit einem Gemisch aus 7 ^{einwertigen} Alkoholen mit 8 bis 25 C-Atomen und einem aliphatischen Glycol mit 3 - 5 C-Atomen in Gegenwart eines Säurekatalysators umsetzt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß, wenn die Reaktion zwischen Monosaccharid und dem einwertigen Alkohol in Gegenwart von Glycol durchgeführt wird, die Polyglycosidierung zwar nicht ganz ausgeschaltet, jedoch weitestgehend unterdrückt wird. Daher kann der Grad der Glycosidierung niedrig gehalten werden, so daß das Produkt niemals ^{hochmolekular} wird, daß es schwer zu handhaben ist, sondern daß es niedrigschmelzend und fließfähig während der ganzen Reaktion bleibt. Bei der Durchführung der Reaktion in Gegenwart eines Glycols kann man sehr niedrige Verhältnisse von einwertigem Alkohol zu Zucker verwenden, ohne daß dabei hochpolyglycosidierte, nichtschmelzende, schwer zu handhabende Produkte entstehen.

Bei der Reaktion besitzt das Glycol eine doppelte Funktion und zwar ist es ein Lösungsmittel für die höheren einwertigen Alkohole und für das Monosaccharid und außerdem reagiert es mit dem Zucker. Die sich dabei bildenden oberflächenaktiven Glycosidgemische sind ein komplexes Gemisch aus Glycosiden des höheren einwertigen Alkohols und Glycosiden des Glycols.

Das Molverhältnis von Glycol zu einwertigem Alkohol bestimmt die Zusammensetzung des entstehenden Glycosidproduktes. Das Gemisch schwankt zwischen hauptsächlich bestehend aus Glycosiden des einwertigen Alkohols bis hauptsächlich bestehend aus Glycosiden des Glycols. Daher dient die Gegenwart des Glycols dem Zweck, ein Verflüssiger und ein Modifikator während der Reaktion zu sein, wodurch geeignete oberflächenaktive Glycosidgemische erhalten werden, die auf andere Weise nicht hergestellt werden könnten.

Zu den Monosacchariden, aus denen die erfindungsgemäßen Glycoside hergestellt werden können, gehören Hexosen und Pentosen. Dieser Begriff schließt Verbindungen ein, die leicht zu diesen Monosacchariden hydrolysierbar sind. Typische Beispiele geeigneter Monosaccharide sind Glucose, Mannose, Galactose, Talose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Ribose und Lyxose. Zu den leicht zu Monosacchariden hydrolysierbaren Verbindungen gehören Alkylglucoside, wie Methylglucosid und Äthylglucosid; Anhydrozucker, wie Levoglucosan und Oligosaccharide und Polysaccharide, wie Maltose, Lactose, Saccharose, Raffinose, Dextrine, Stärken, Gummis, Maissirups und Holzzucker. Wegen ihrer leichten Erhältlichkeit und ihrer geringen Kosten, wird als Ausgangsverbindung Glucose oder eine direkt zu Glucose hydrolysierbare Verbindung bevorzugt.

Zu den typischen Beispielen der erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Glycole gehören 1,2-Propandiol, 1,3-Propandi 1, 1,4-Butandi 1, 1,4-Butendi 1, 1,4-Butyndi 1, 1,2-Butandi 1 und 1,3-Butandi 1. Da es wünschenswert ist, sämtliches nicht ungesättigtes Glyc 1

- 5 -

aus dem Produkt zu entfernen, sollte das verwendete Glycol einen Siedepunkt haben, der unter dem Siedepunkt des zu verwendenden einwertigen Alkohols liegt. Wegen seiner niedrigen Kosten und seiner geringen Toxizität ist Propylenglycol das bevorzugte Glycol.

Aufgrund ihrer niedrigen Kosten und der Einfachheit, mit der sie nach Beendigung der Reaktion entfernt werden kann, ist Schwefelsäure der bevorzugte Säurekatalysator, obgleich auch andere Säurekatalysatoren, wie Salzsäure, Phosphorige Säure, Phosphorsäure, Bortrifluorid, Toluolsulfonsäure und Ionenaustauscherharze in der sauren Form verwendet werden können. Die zu verwendende Menge an Säurekatalysator kann zwischen etwa 0,002 und etwa 2,0 % liegen und liegt vorzugsweise zwischen etwa 0,005 und etwa 1,0 %, bezogen auf das Gewicht der gesamten Beschickung. Es können zwar geringere Mengen an Katalysator verwendet werden, jedoch verlängert sich dann die Reaktionszeit, und es würde deshalb wirtschaftlich uninteressant werden. Während auch eine größere Menge an Katalysator verwendet werden kann, würde dies eine Verschwendung sein, da die Reaktionszeit bei einer niedrigeren Katalysatorkonzentration zufriedenstellend ist.

Der erfindungsgemäß verwendbare einwertige Alkohol mit 8 - 25 C-Atomen kann ein primärer oder sekundärer, gerad- oder verzweigt-kettiger, gesättigter oder ungesättigter Alkyl- oder Arylalkohol, Ätheralkohol, cyclischer Alkohol oder heterocyclischer Alkohol sein. Im allgemeinen sind diese Alkohole in Wasser unlöslich und besitzen im wesentlichen kein Lösungsvermögen für das Zuckermol. - kühl. Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren höhermolekularen Alkohole sind Octylalkohol, Nonylalkohol

Decylalkohol, Dodecylalkohol, Tridecylalkohol, Tetradecylalkohol, Pentadecylalkohol, Hexadecylalkohol, Heptadecylalkohol, Octadecylalkohol, Eicosylalkohol, Pentacosylalkohol, Oleylalkohol, Isoborneolalkohol, Hydroabietylalkohol, Phenoxyäthanol, Phenoxypropyläthoxyäthanol mit 5 Äthoxygruppen, 1H, 1H, 1H, -Eicosofluor-1-undecanol, oder 2-Methyl-, 7-Äthyl-, 4-undecanol. Eine bevorzugte Gruppe von Alkoholen sind diejenigen, die die Formel ROH besitzen, worin R eine Alkylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen bedeutet. Besonders bevorzugt sind solche Alkohole, in denen R eine Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen bedeutet.

Das Molverhältnis von einwertigem Alkohol zu Monosacchariden ist zweckmäßigerweise von etwa 0,005 bis etwa 15 und vorzugsweise zwischen etwa 0,01 bis etwa 12. Es können höhere oder niedrigere Verhältnisse angewendet werden, jedoch ist damit kein Vorteil verbunden. Höhere Verhältnisse liefern mehr nichtumgesetzten einwertigen Alkohol, der nach Beendigung der Umsetzung entfernt werden muß, und sind deshalb unwirtschaftlich. Niedere Verhältnisse liefern Glycosidgemische mit geringerer Oberflächenaktivität. Das jeweilige anzuwendende Molverhältnis hängt in der Hauptsache von der Menge an Glycosidifizierung des einwertigen Alkohols ab. Um Glycoside mit mehr als einer Monosaccharideinheit pro einwertigem Alkohol, d.h. Polysaccharidglycoside, herzustellen, wird ein niedermolekulares Verhältnis angewendet. Ein höhermolekulares Verhältnis wird angewendet, wenn im wesentlichen Monoglycosidifizierung gewünscht wird. Da her ist es möglich, das hydrophile-lipophile Gleichgewicht zu wählen sowie die Wasserlöslichkeit des Glycosids, indem man das Ausmaß der Polyglycosidifizierung steuert.

000006/2273

Wenn man ein Produkt erhalten will, das geringerer Mengen an einwertigen Alkoholglycosiden enthält, dann sollte das Reaktionsgemisch ein niederes Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Zucker besitzen, zusammen mit einem niedrigen Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Glycol. Wenn man andererseits ein Produkt herstellen will, das größere Mengen einwertiger Alkoholglycoside und geringere Mengen Glycolglycoside enthält, dann sollte das Reaktionsgemisch ein hohes Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Zucker zusammen mit einem hohen Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Glycol besitzen.

Das anzuwendende Molverhältnis von Glycol zu Monosaccharid kann zwischen etwa 0,3 und etwa 10 schwanken, vorzugsweise zwischen etwa 0,5 und etwa 8. Es können zwar geeignete Produkte erhalten werden, wenn man höhere oder niedrigere Verhältnisse anwendet, jedoch würde die Verwendung höherer Verhältnisse die Gewinnung großer Mengen an überschüssigen Glycolen erfordern und würde deshalb höchst unwirtschaftlich sein. Die Verwendung niedriger Verhältnisse würde den allmählichen Verlust der Fließfähigkeit des Produktes mit sich bringen und folglich die Verwendung teurer Vorrichtungen erfordern, wodurch der Vorteil der Erfindung verloren gehen würde.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 70 bis etwa 160°C, vorzugsweise 90 bis 150°C, durchgeführt. Es können zwar höhere oder niedrigere Temperaturen angewandt werden, jedoch wird dadurch kein Vorteil erzielt. Niedrigere Temperaturen haben längere Reaktionszeiten zur Folge und höhere Temperaturen können bis zum gewissen Grade Zersetzung und Verfärbung zur Folge haben.

Während die Zusammensetzungen des entstehenden Glycosidgemischs in erster Linie durch das Verhältnis von einwertigem Alkohol zu Zucker und zu Glycol im Reaktionsgemisch bestimmt werden, ist es außerdem möglich, bis zu einem gewissen Grade die Zusammensetzung des entstehenden Produktes durch Veränderung der Art der Umsetzung zu variieren. Deshalb wird eine Zusammensetzung dadurch hergestellt, daß man die Reaktion solange durchführt, bis nur das Reaktionswasser abdestilliert ist. Wenn jedoch die Reaktion weiter fortgesetzt wird, nachdem das gesamte Reaktionswasser abdestilliert ist, so daß die Anteile an Glycol und einwertigem Alkohol ebenfalls abdestillieren, erhält man Produkte mit nach und nach steigenden Anteilen an einwertigen Alkoholglycosiden und nach und nach geringeren Anteilen an Glycolglycosiden.

Die erfindungsgemäßen Produkte werden vorteilhafterweise für eine Vielzahl von Zwecken verwendet, wie beispielsweise: Detergentien, Geliermittel, Schmiermittel, Netzmittel, Emulgatorien, Textilweichmacher und Nahrungsmittelzusatzstoffe.

Nachstehende Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Falls nicht anderweitig angegeben, gelten alle Teile und Prozente als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

Beispiele 1 bis 8

In diesen in Tabelle I gezeigten Beispielen wird die Wirkung der Veränderungen der Mengenverhältnisse von Propylenglycol zu Zucker und einwertigem Alkohol zu Zucker im Reaktionsgemisch auf die Zusammensetzungen der entstehenden Glycosidmische gezeigt. Unter Method 1 ist die Reaktion des Reaktionsgemischs bis zu dem Punkt zu verstehen, bei dem das gesamte Reaktionswasser durch

Destillation entfernt worden ist, zusammen mit geringen Mengen an Propylenglycol und n-Decanol, die unvermeidlicherweise zusammen mit dem Wasser abdestillieren. Unter Methode 2 ist die Reaktion jenseits dieses Punktes zu verstehen, wodurch weitere Mengen an Propylenglycol und n-Decanol durch Destillation entfernt wurden.

In sämtlichen Beispielen wurde nach der gleichen allgemeinen Methode gearbeitet. Das Verfahren bestand darin, daß man das jeweilige Reaktionsgemisch aus Propylenglycol, Zucker, n-Decanol und Katalysator in einem Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Destillieransatz, einem Kühler und einer Vorlage ausgestattet war, auf Temperaturen von etwa 110 bis 130°C unter einem Anfangsdruck von 150 mm Hg erhitzte, um das Reaktionswasser zu entfernen. Der Druck wurde nach und nach auf 60 mm Hg verringert, um die Dampftemperatur zwischen 90 und 120°C zu halten. Bei Methode 1 wurde die Reaktion beendet als das Entweichen des Wassers aufhörte, was durch einen Abfall der Dampftemperatur auf etwa 40°C oder darunter bei 60 mm Hg angezeigt wurde. Der Katalysator wurde dann durch Zugabe von Natriumhydroxid neutralisiert und nichtumgesetztes Propylenglycol und n-Decanol wurden durch Vakuumdestillation abgestrippt. Bei Methode 2 wurde die Reaktion, nachdem das Entweichen des Wassers aufgehört hatte, durch weiteres Herabsetzen des Druckes auf etwa 20 bis 30 mm Hg fortgesetzt, wobei weitere Mengen an Propylenglycol und n-Decanol abdestillierten. Nach der Neutralisierung mit Natriumhydroxid wurde das gesamte freie Propylenglycol und n-Decanol wie in Methode 1 abgestrippt.

Die molprozentige Zusammensetzung der entstehenden Glucoside wurde dadurch bestimmt, daß die Menge an Propyl n-

009886/2273

glycol und n-Decanol, die sich nicht umgesetzt hatten, bestimmt wurde, was durch Analyse der gesammelten Destillate und des freien n-Decanols im Produkt festgestellt wurde. Der Unterschied zwischen diesen Werten und den Mengen an Propylenglycol und n-Decanol, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurden, ist dann die jeweilige Menge, die in Glucoside übergeführt wurde. Da die Glucose vollständig umgesetzt wird, wird der Grad der Glucosidifizierung als Glucoseeinheiten ausgedrückt, die in jede molare Menge des kombinierten Propylenglycols und n-Decanols umgesetzt wurden.

Das Schäumvermögen ist ein Maß für die Oberflächenaktivität des Produktes und wird dadurch bestimmt, daß man 20 ml einer Lösung, die 0,1 g des Produktes gelöst in 100 ml Wasser enthält, eine Minute lang kräftig mit der Hand in einem mit einem Glasstopfen verschlossenen 100 ml Meßzylinder schüttelte. Man ließ den Schaum eine Minute lang steigen, und dann wurde die Höhe an der oberen Schaumgrenze abgelesen.

TABELLE I

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
M 1 Propylenglycol	6	4	4	3	2,6	1,5	2	0,7
M 1 Glucose	12	6	6	3	1,5	0,8	0,04	0,03
Mol n-Decanol								
Mol Glucose								
konzentrierte Schwefelsäure								
der Gesamtbeschikung	0,05	0,03	0,03	0,02	0,03	0,05	0,04	0,03
Methode	2(a)	2(b)	1	2(e)	1	1	1	1
M 1- β n-Decylglucosid	90	80	58	39	23	20	1,7	1,84
Glucosidifizierungsgrad	1,1	1,4	1,3	1,1	1,3	1,6	2,1	3
Hydroxylzahl	717	768	893	879	991	1010	1081	1056
Schäumungsvermögen	100	95	85	88	65	54	26	26

- (a) Ungesetzt bis zu 95,6 % abdestilliertem Propylenglycol und 49,3 % n-Decanol
 (b) Ungesetzt bis zu 96,3 % abdestilliertem Propylenglycol und 42,8 % n-Decanol
 (c) Ungesetzt bis zu 46,1 % abdestilliertem Propylenglycol und 13,7 % n-Decanol

2036472

Die Wirkung von sich verringernden Verhältnissen von Glycol zu Zucker und n-Decanol zu Zucker auf die Verringerung der Menge an n-Decylglucosiden im Produkt kann, wie in den Beispielen 1 bis 8 gezeigt wird, durch die dabei entstehende Erhöhung des Glycosidifizierungsgrades, der Hydroxyzahlen sowie den Abfall des Schäumvermögens festgestellt werden.

Das entstehende Ansteigen der n-Decylglucoside über die Propylenglycolglucoside, die beim Durchführen des Verfahrens nach der Methode 2 über die der Methode 1 hinaus entstehen, werden in den Beispielen 2 und 3 gezeigt. Diese beiden Beispiele beginnen mit dem gleichen Reaktionsgemisch, jedoch wurde im Beispiel 3 nur solange umgesetzt, bis das Entweichen des Reaktionswassers beendet war, während in Beispiel 2 die Reaktion weiter fortgesetzt wurde, um weitere Mengen an Propylenglycol und n-Decanol zu entfernen. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß, wenn die Destillation fortgesetzt wird, das Verhältnis von Glycol zu n-Decanol fortlaufend verändert wird, und zwar zugunsten von n-Decanol. Folglich wird das Gemisch mit n-Decylglycosiden angereichert. Es kann daraus erschen werden, daß eine Unmenge von Kombinationen verwendet werden können, um eine Veränderung der erfindungsgemäßen Glycosidgemische zu bewirken.

Beispiel 9

Ein Gemisch aus 54 g Glucose (0,3 Mol), 137 g Propylenglycol (1,8 Mol), 569 g n-Decanol (3,6 Mol) und 0,2 ml konz. Schwefelsäure wurden in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf eine Temperatur von 120 C bei 150 mm Hg erhitzt, worauf das Reaktionswasser bei einer Dampftemperatur von 95 - 100°C abdestilliert. Der Druck wurde nach und nach binnen 15 Minuten auf 65 mm Hg reduziert, worauf das Entweichen des Reaktions-

- 13 -

wassers aufhörte, binnen weiterer 15 Minuten wurde der Druck auf 30 mm reduziert, binnen weiterer 20 Minuten auf 20 mm, binnen weiterer 20 Minuten auf 15 mm und während einer Gesamtreaktionszeit von 1 Stunde und 50 Minuten auf 10 bis 15 mm gehalten. Während dieser Zeit betrug die Dampftemperatur 110 bis 115°C, was zur Folge hatte, daß eine Gesamtmenge von 421 g an Destillat abdestillierte, das aus 135 g Propylenglycol und 281 g n-Decanol bestand. Der Katalysator wurde dann durch Zugabe von 0,32 g Natriumhydroxid, gelöst in 2 ml Wasser, neutralisiert. Das Produkt wurde dann bis auf eine Temperatur von 120°C bei 2 mm Hg abgestrippt, worauf man 244 g n-Decanol und 92,4 g des Produktes als bernsteinfarbigen wachsartigen Feststoff erhielt. Die Analyse des Produktes zeigte einen Gehalt an freiem reduzierendem Zucker von 0,19 %, eine Hydroxylzahl von 717 und einen Gehalt an freiem n-Decanol von 7,4 %. Das Schäumvermögen war 100. Die Menge an Propylenglycol und n-Decanol, die sich in Glucoside umgesetzt hatte, zeigte, daß das Produkt aus 90 Mol-% n-Decylglucosiden und 10 Mol-% Propylenglycolglucosiden mit einem durchschnittlichen Glucosidifizierungsgrad von 1,1 bestand.

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 24 g Glucose (1,8 Mol), 206 g Propylenglycol (2,7 Mol), 227 g Decanol (1,44 Mol) und 0,2 ml konz. Schwefelsäure wurde in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 110 - 115°C erhitzt, um das entweichende Wasser bei einer Dampftemperatur von 95 bis 100°C unter einem Anfangsdruck von 150 mm Hg zu entfernen. Der Druck wurde nach und nach binnen 45 Minuten auf 60 mm Hg vermindert. Die Reaktion wurde weitere 30 Minuten bei 120°C und 60 mm Hg fortgesetzt, wonach das

009886/7772

Entweichen des Reaktionswassers aufhörte, was durch eine Dampftemperatur von 35°C angezeigt wurde. Zu diesem Zeitpunkt betrug die Menge an aufgefangenem Destillat 55,5 g, wovon 32,4 g Reaktionswasser, 9,5 g n-Decanol und 13,6 g Propylenglycol waren, die mit dem Wasser abdestillierten. Der Katalysator wurde mit 0,22 g Natriumhydroxid, gelöst in 2 ml Wasser, neutralisiert und das zurückbleibende nichtumgesetzte Propylenglycol und das n-Decanol wurden bis auf eine Temperatur von 125°C bei 3 mm Hg abdestilliert. Man erhielt 398 g Produktausbeute eines hell-bernsteinfarbenen glasartigen Stoffes. Das Destillat wog 303 g, wovon 175 g n-Decanol und 126 g Propylenglycol waren. Die Analyse des Produktes zeigte 0,25 % freien reduzierenden Zucker, eine Hydroxylzahl von 1010, 1,8 % freies n-Decanol, 20 Mol-% n-Decylglucoside und einen Glucosidifizierungsgrad von 1,6. Das Schäumvermögen war 54.

Beispiel 11

526 g Maissirup (44 % Wassergehalt, Dextroseäquivalent 72 bis 75, von den 56% Feststoffen waren 65 % Glucose und der Rest ein kompliziertes Gemisch aus niedermolekularen Glucosepolymeren) wurden unter reduziertem Druck auf einen Wassergehalt von etwa 3,5 % eingedunstet. Zu diesem konzentrierten Maissirup (äquivalent zu 1,7 Mol Zucker) wurden 206 g Propylenglycol (2,7 Mol), 142 g n-Decanol (0,9 Mol) und 0,4 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die Reaktion wurde bei 110 bis 115°C unter einem Druck von 160 mm Hg eingeleitet, um die Dampftemperatur auf etwa 95°C zu halten. Nach einer halben Stunde betrug der Druck 60 mm Hg und die Dampftemperatur 52°C . Nach einer Dreiviertelstunde war das Entweichen des Reaktionswassers beendet, was durch eine Dampftemperatur von 37°C bei 60 mm Hg angezeigt wurde.

- 15 -

An diesem Punkt waren zusammen mit dem Reaktionswasser 15 g Propylenglycol und 8 g n-Decanol abdestilliert. Der Katalysator wurde danach mit 0,44 g Natriumhydroxid, gelöst in 2,5 ml Wasser, neutralisiert. Vom Produkt wurden 126 g freies Propylenglycol und 125 g n-Decanol bei einer Temperatur von 125°C und 3 mm Hg abgestrippt und das Produkt dadurch gereinigt. Das Produkt war ein bernsteinfartiges Glas und wog 357 g. Die Analyse zeigte 0,7-8 freies reduzierenden Zucker, eine Hydroxylzahl von 1023, 0,95-8 freies n-Decanol, 11 Mol-8 n-Decylglucose mit einem Glucosidifizierungsgrad von 1,8 und einem Schmelzvermögen von 37.

Beispiel 12

Ein Gemisch aus 300 g Propylenglycol (3,94 Mol), 30 g n-Decanol (0,19 Mol) und 0,7 ml konz. Schwefelsäure wurde unter Röhren in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 110°C erhitzt. Dem Gemisch wurden unter Röhren danach 200 g handelsübliche Maisstärke zugesetzt (äquivalent zu 1,09 Mol Glucose, wobei ein Normalwassergehalt in der Stärke von 12% angenommen wurde). Von diesem gerührten Reaktionsgemisch destillierte bei einer Temperatur von 120°C und einer Dampftemperatur von 97°C Wasser ab, während der Druck nach und nach herabgesetzt wurde, so daß binnen 50 Minuten ein Druck von 160 mm Hg und binnen 70 Minuten von 90 mm Hg vorlag. Nach 95 Minuten betrug der Druck 60 mm Hg und die Dampftemperatur 120°C. Nach 2 Stunden betrug der Druck 50 mm Hg und wurde etwa 15 Minuten auf diesem Wert gehalten, wobei die Gefäßtemperatur 115°C betrug. An diesem Punkt waren 173,3 g einer Kombination aus Wasser, Propylenglycol und n-Decanol als Destillat aufgefangen worden. Der Katalysator wurde dann

009886/2272

durch Zugabe von 1,2 Natriumhydroxid, gelöst in 3 ml Wasser, neutralisiert. Mischungsgesetztes Propylenglycol und n-Decanol wurden dann bei einer Gefäßtemperatur von 125°C bei 3 mm Hg abdestilliert. Die kombinierten Destillate wogen 298,8 g und enthielten 57,2 g Propylenglycol und 29 g n-Decanol. Das Produkt war ein dunkelbernsteinfarbiges flüssiges Material. Das Schäumvermögen war 33. Die Analyse zeigte 0,08 % freien reduzierenden Zucker, eine Hydroxylzahl von 1065, 0,3 % freien n-Decanol und 1 Mol-% n-Decylglucoside mit einem Glucosidifizierungsgrad von 1,4.

Beispiel 13

Ein Gemisch aus 180 g (1 Mol) Glucose, 67,1 g Propylenglycol (1 Mol), 46,7 g n-Dodecanol (0,25 Mol) und 0,1 ml konz. Schwefelsäure wurden in einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 115°C bei 150 mm Hg erhitzt, um das Reaktionswasser bei einer Dampftemperatur von 90 bis 95°C abzudestillieren. Der Druck wurde nach und nach binnen einer halben Stunde auf 60 mm Hg reduziert, wonach die Dampftemperatur auf 77°C abfiel, wodurch angezeigt wurde, daß kein weiteres Reaktionswasser entwich. Danach wurde der Druck auf 25 mm Hg reduziert und die Reaktion für eine Gesamtzeit von 50 Minuten bei 115°C fortgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt war eine Gesamtmenge von 29,5 g Destillat abdestilliert, das aus 2,4 g Reaktionswasser, 2,4 g n-Dodecanol und 9,1 g Propylenglycol bestand. Der Katalysator wurde durch Zusatz von 0,10 g Natriumhydroxid in 2 ml Wasser neutralisiert. Das zurückbleibende nichtumgesetzte Propylenglycol und das n-Decanol wurde bis auf eine Temperatur von 190°C und 3 mm Hg abdestilliert,

und man erhielt 38,8 g n-Dodecanol und 37,0 g Propylenglycol. Das Produkt bestand aus 193 g eines bernsteinfarbigen glasigen Stoffes. Die Analyse zeigte 0,06 % freien reduzierenden Zucker, eine Hydroxylzahl von 1058, kein freies n-Dodecanal, 7,2 Mol-% n-Dodecylglucoside und einen Glucosidierungsgrad von 2,4. Das Schäumvermögen war 32.

Beispiel 14

Ein Gemisch aus 324 g D-Glucose, 285 g 2-Buten-1,4-diol, 288 g Oxotridecylalkohol und 0,3 ml konz. Schwefelsäure wurden in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 120°C bei 100 mm Hg erhitzt. Das Reaktionswasser wurde bei einer Dampftemperatur von 95 - 100°C abdestilliert, während der Druck binnen 45 Minuten nach und nach auf 60 mm Hg reduziert wurde. Die Reaktion wurde weitere 30 Minuten bei 120°C und 60 mm Hg fortgesetzt, bis das Entweichen des Wassers aufhörte, was durch Abfall der Dampftemperatur auf 40°C angezeigt wurde. Der Katalysator wurde mit 0,33g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser neutralisiert. Nichtumgesetztes 2-Buten-1,4-diol und Oxotridecylalkohol wurden bis auf eine Temperatur von 150°C bei 0,3 mm Hg abdestilliert, und man erhielt etwa 410 g eines bernsteinfarbenen glasigen Produkts.

Beispiel 15

Ein Gemisch aus 324 g D-Glucose, 276 g 1,4-Butandiol, 268 g n-Dodecanol und 0,3 ml konz. Schwefelsäure wurde in einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 110 bis 115°C erhitzt, um das Reaktionswasser

- 12 -

bei einer Dampftemperatur von 95 bis 100°C bei 150 mm Hg zu entfernen. Binnen 45 Minuten wurde der Druck nach und nach auf 60 mm Hg reduziert. Die Reaktion wurde weitere 30 Minute bei 120°C und 60 mm Hg fortgesetzt, worauf das Entweichen des Reaktionswassers aufgehört hatte, was durch eine Dampftemperatur von 35°C angezeigt wurde. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 0,33 g Natriumhydroxid, gelöst in 2 ml Wasser, neutralisiert, und zurückbleibendes nichtumgesetztes 1,4-Butandiol und n-Decanol wurde bis auf eine Temperatur von 185°C bei 3 mm Hg abdestilliert, und man erhielt etwa 406 g eines bernsteinfarbenen glasigen Glucosidproduktes.

Beispiel 16

Ein Gemisch aus 90 g D-Glucose, 180 g 2,3-Butandiol, 474 g n-Decanol und 0,1 ml konz. Schwefelsäure wurde in einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Destillieransatz ausgestattet war, auf 120°C bei 100 mm Hg erhitzt. Das Reaktionswasser wurde bei einer Dampftemperatur von 95 bis 100°C abdestilliert, während der Druck binnen 45 Minuten nach und nach auf 60 mm Hg reduziert wurde. Nach einer Stunde hörte das Entweichen des Wassers auf, was durch eine Dampftemperatur von 35°C angezeigt wurde. Der Katalysator wurde mit 0,16 g Natriumhydroxid neutralisiert. Nichtumgesetztes 2,3-Butandiol und n-Decanol wurden bis auf eine Temperatur von 125°C bei 3 mm Quecksilber abdestilliert. Man erhielt etwa 145 g eines bernsteinfarbenen glasigen Glucosidproduktes.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Glycosidgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monosaccharid oder eine leicht zu einem Monosaccharid hydrolysierbare Verbindung mit einem Gemisch aus einem einwertigen Alkohol mit 8 bis 25 C-Atomen und einem aliphatischen Glycol mit 3 bis 5 C-Atomen in Gegenwart eines Säurekatalysators umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monosaccharid Glucose verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 0.005 bis 15 Mol des einwertigen Alkohols je Mol Monosaccharid verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man von 0,01 bis 12 Mol des einwertigen Alkohols je Mol Monosaccharid verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,3 bis 10 Mol des aliphatischen Glycols je Mol des Monosaccharids verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man von 0,5 bis 8 Mol des aliphatischen Glycols je Mol des Monosaccharids verwendet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 70 und 160°C durchführt.

009886/2273

- 20 -

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Säurekatalysator in einer Menge von 0,002 bis 2 % verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säurekatalysator Schwefelsäure verwendet.

Für: Atlas Chemical Industries, Inc.

mi
(Dr. W. Beil)
Rechtsanwalt

009886/2273

THIS PAGE BLANK (USPTO)